



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 379 464
A1



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 90810015.9

⑪ Int. Cl. 5: C07C 381/12, C08G 59/02

⑪ Anmeldetag: 08.01.90

Claim for the following Contracting State: ES.

③ Priorität: 16.01.89 CH 129/89
06.10.89 CH 3649/89

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.07.90 Patentblatt 90/30

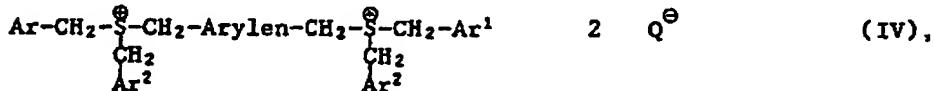
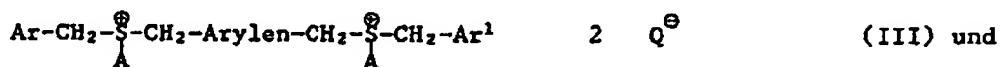
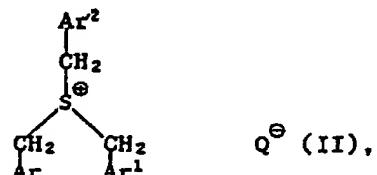
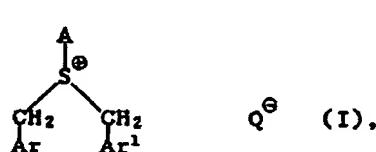
⑤ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦ Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

⑧ Erfinder: Roth, Martin, Dr.
Oberdorf
CH-1735 Giffers(CH)
Erfinder: Müller, Beat, Dr.
Chemin des Cossettes 5
CH-1723 Marly(CH)

⑥ Araliphatische Sulfoniumsalze und deren Verwendung.

⑦ Sulfoniumsalze der Formeln I bis IV



worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl, ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, Arylen je ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten und Q[⊕] für SbF₆⁻, AsF₆⁻ oder SbF₅OH⁻ steht, stellen wertvolle Härungsmittel und Härtingsbeschleuniger bei der thermischen Härting von kationisch polymerisierbaren Verbindungen, vorzugsweise Epoxidharzen, dar.

EP 0 379 464 A1

Araliphatische Sulfoniumsalze und deren Verwendung

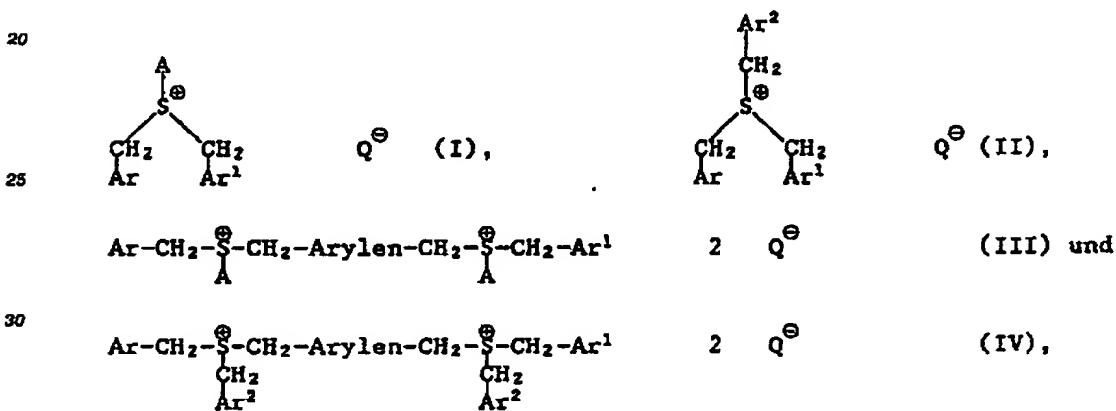
Die vorliegende Erfindung betrifft neue araliphatische Sulfoniumsalze, deren Verwendung in härtbaren, kationisch polymerisierbare Verbindungen enthaltenden Gemischen und die aus diesen Gemischen durch thermische Härtung erhaltenen Produkte.

Es ist bekannt, Sulfoniumsalze als Härtungsmittel oder Härtungsbeschleuniger bei der thermischen Härtung von kationisch polymerisierbaren organischen Verbindungen einzusetzen. Die aus Journal of Coatings Technology, Vol. 53, No. 675, April 1981, Seiten 43-51 bekannten Härtungsmittel, wie α -phenethyl-substituierte Sulfoniumtetrafluoroborate, zersetzen sich beim Aufbewahren langsam, so dass die unter Verwendung solcher Sulfoniumsalze hergestellten härtbaren Gemische nur eine relativ kurze Lagerstabilität aufweisen.

Die im Journal of Applied Polymer Science, Vol. 32, 5727-5732 (1988), beschriebenen, Monobenzylsulfoniumsalze enthaltenden Epoxidformulierungen zeichnen sich durch eine gute Lagerstabilität aus, doch benötigt man zu deren Aushärtung relativ lange und somit unwirtschaftliche Härtungszeiten.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte araliphatische Sulfoniumsalze in Mischung mit kationisch polymerisierbaren organischen Verbindungen bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Latenz aufweisen, die einen breiten Verarbeitungsspielraum erlaubt, und dass beim Erhitzen der erfindungsgemässen Gemische auf über 100 °C eine rasche Härtung eintritt.

Gegenstand der Erfindung sind Sulfoniumsalze der Formeln I bis IV



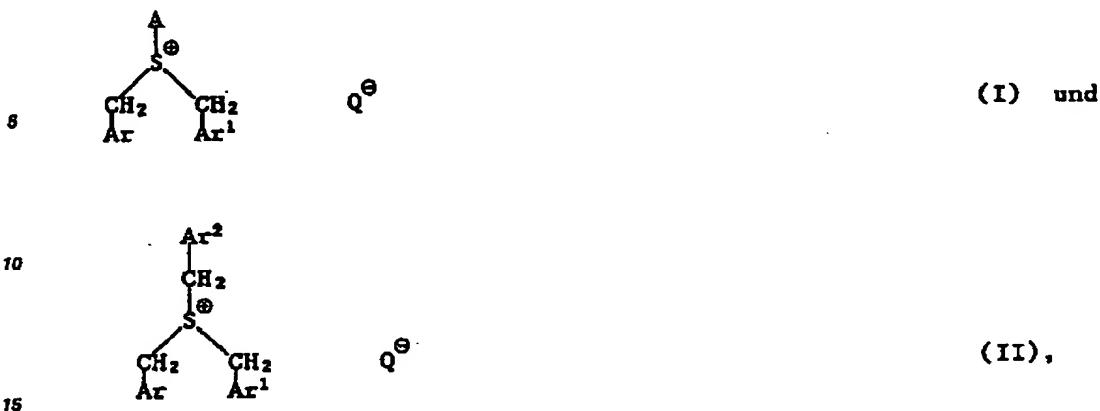
35 worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, Arylen je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenylen oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthylen bedeutet und Q⁻ für SbF₆⁻ oder SbF₅OH⁻ steht.

40

45

50

Vorzugsweise betrifft die Erfindung Sulfoniumsalze der Formeln I und II



worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, und Q[⊖] für SbF₆⁻, AsF₆⁻ oder SbF₅OH⁻ steht.

20 25 Vorzugsweise bedeutet A ein C₁-C₁₂-Alkyl oder ein unsubstituiertes oder durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, bedeuten Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl oder Br einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl und Q[⊖] für SbF₆⁻ oder SbF₅OH⁻ steht, wie beispielsweise Dibenzylethylsulfoniumhexafluoroantimonat.

30 Besonders bevorzugte Sulfoniumsalze sind solche der Formel II, worin Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl oder Br substituiertes Phenyl bedeuten und steht Q[⊖] für SbF₆⁻ oder SbF₅OH⁻, wie insbesondere Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat.

Steht A in Formel I für ein C₁-C₁₂-Alkyl, so kann dieses geradkettig oder verzweigt sein. Beispielsweise kann A für ein Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Octyl oder n-Dodecyl stehen.

35 40 Geeignete Cycloalkyle sind beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl. Als Cycloalkylalkyle seien beispielsweise Cyclohexylmethyl und Cyclohexylethyl genannt.

Bedeuten A, Ar, Ar¹ und Ar² ein substituiertes Phenyl bzw. Naphthyl, so können gleich oder verschiedene substituiertes Phenyl oder Naphthyl vorliegen. Beispiele dafür sind p-Tolyl, Xylyl, Ethylphenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, p-Chlorphenyl, 2,4-, 3,4- oder 2,6-Dichlorphenyl, Bromphenyl, Acetylphenyl, Trimethylphenyl, Methylnaphthyl, Methoxynaphthyl, Ethoxynaphthyl, Chlor naphthyl, Bromnaphthyl und Biphenyl.

45 50 Bedeutet Arylen ein substituiertes Phenyl oder Naphthyl, so können als solche beispielsweise Methylphenyl, Ethylphenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Bromphenyl, Acetylphenyl, Trimethylphenyl, Methylnaphthyl, Methoxynaphthyl, Ethoxynaphthyl, Chlor naphthyl oder Bromnaphthyl stehen. Vorzugsweise bedeutet Arylen ein unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl.

Die erfindungsgemäßen Sulfoniumsalze der Formeln I und II können nach einem der in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band IX, Seiten 171 ff (1955), sowie Ergänzungsband E 11, Seiten 405 ff (1985), offenbarten Verfahren hergestellt werden, indem man beispielsweise ein Sulfid der Formel V Ar-CH₂-S-CH₂-Ar¹ (V).

worin Ar und Ar¹ die gleiche Bedeutung wie in Formel I oder II haben, entweder (a) mit molaren Mengen eines Oxoniumsalzes der Formel VI



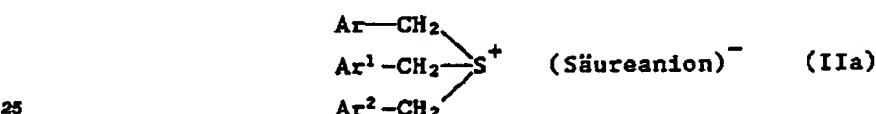
worin A die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und Z^- für Q^- , $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, zu Verbindungen der Formel I oder der Formel Ia



10 umsetzt, worin Za^- für $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, und anschliessend die Verbindungen der Formel Ia durch Anionenaustausch mit einem Alkalimetallsalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII Y^+Q^- (VII),

15 worin Y^+ für ein Alkalimetallkation oder $N(R_4)^+$ steht, wobei R ein Wasserstoff oder ein C₁-C₄-Alkyl bedeutet, und Q^- die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, zu einer Verbindung der Formel I umsetzt, oder

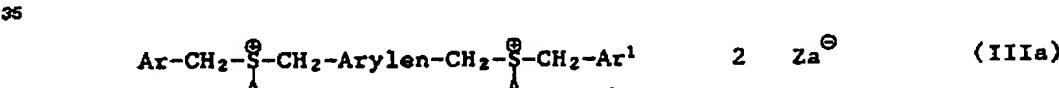
16 (b) in Gegenwart einer starken Säure mit mindestens einer molaren Menge eines Alkohols der Formel VIII
 $\text{Ar}^2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (VIII),
20 worin Ar^2 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat, zu einem Sulfoniumsalz dieser Säure der Formel IIa



umsetzt und anschliessend das Sulfoniumsalz der Formel IIa mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel II umsetzt.

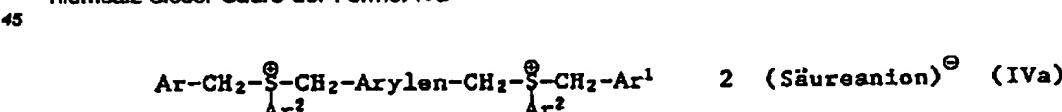
30 In analoger Weise können die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln III und IV hergestellt werden, indem man beispielsweise 1 Mol einer Verbindung der Formel IX
 $\text{Ar-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-Arylen-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-Ar}^1$ (IX),

35 worin Ar und Ar¹ die gleiche Bedeutung wie in Formel III oder IV haben, entweder
(c) mit 2 Mol eines Oxoniumsalzes der Formel VI zu Verbindungen der Formel III oder der Formel IIIa



45 umsetzt, worin Za^- für $SbCl_6^-$, BF_4^- oder PF_6^- steht, und anschliessend die Verbindung der Formel IIIa durch Anionenaustausch mit einem Alkalimetallsalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel III umsetzt, oder

(d) in Gegenwart einer starken Säure mit 2 Mol eines Alkohols der Formel VIII zu einem Disulfoniumsalz dieser Säure der Formel IVa



umsetzt und anschliessend das Disulfoniumsalz der Formel IVa mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel IV umsetzt.

Die Verbindungen der Formeln V, VI, VII, VIII und IX stellen bekannte Verbindungen dar, die zum Teil im Handel erhältlich sind.

Beispielsweise werden Sulfide der Formel V in Houben-Weyl, Band 9, Seite 93 (1955), oder Band E 11, Seite 158 (1985) beschrieben oder sind im Handel von den Firmen Fluka und Aldrich erhältlich.

55 Oxoniumsalze der Formel VI sind zum Beispiel aus Houben-Weyl, Band 6/3, Seite 328 (1965), oder aus dem US-Patent 3 585 227 bekannt.

Alkalimetallsalze oder quaternäre Ammoniumsalze der Formel VII, wie beispielsweise NaSbF_6 , NaAsF_6 oder NH_4AsF_6 sind im Handel z.B. von der Firma Morton Thikol erhältlich. Desgleichen sind Alkohole der Formel VIII, wie beispielsweise Benzylalkohol oder chlorierte Benzylalkohole, im Handel erhältlich.

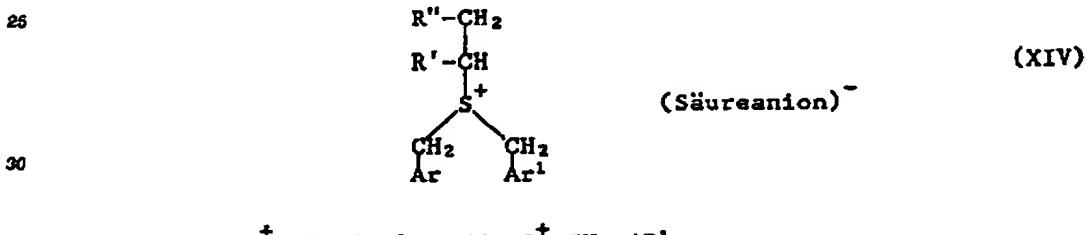
Verbindungen der Formel IX können in bekannter Weise hergestellt werden, indem man beispielsweise

s 5 1 Mol eines unsubstituierten oder substituierten α,α' -Dihalogenmethylaryls der Formel X
 Hal- CH_2 -Arylen- CH_2 -Hal (X)
 in Gegenwart von Alkalilauge mit 2 Mol eines unsubstituierten oder substituierten Mercaptans der Formel XI
 Ar- CH_2 -SH bzw. Ar¹- CH_2 -SH (XI)
 10 zu Verbindungen der Formel IX umsetzt.

Verbindungen der Formel I oder III, worin A für den Rest der Formel XII



steht, worin R' und R'' unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom oder zusammen mit dem Ethylenrest ein bis zu 12 C-Atome enthaltendes Alkyl oder ein bis zu 8 C-Atome enthaltendes Cycloalkyl bedeuten, können ferner hergestellt werden, indem ein Sulfid der Formel V in Gegenwart einer starken Säure mit mindestens einer molaren Menge eines Olefins der Formel XIII
 20 R'-CH = CH-R'' (XIII)
 zu einem Sulfoniumsalz der Formel XIV bzw. XV



umsetzt und anschliessend das Sulfoniumsalz der Formel XIV bzw. XV mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel I bzw. III, worin A den Rest der Formel XII bedeutet, umsetzt.

40 Als Olefine der Formel XIII verwendet man beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten-(1), Buten-(2), Isobutylene, Penten-(1), Penten-(2), Cyclobuten, Cyclopenten oder Cyclohexen und als starke Säuren beispielsweise H_2SO_4 , HPPF_6 , HBF_4 , HClO_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Wie eingangs erwähnt, stellen die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I, II, III und IV wertvolle Härtungsmittel und Härtungskatalysatoren für die thermische Härtung kationisch polymerisierbarer 45 Verbindungen dar.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein härtbares Gemisch enthaltend
 (a) mindestens ein Sulfoniumsalz der Formel I, II, III oder IV und
 (b) mindestens ein kationisch polymerisierbares organisches Material.

50 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Gemische mindestens ein Sulfoniumsalz der Formel I oder II.

Für die erfindungsgemässen härtbaren Gemische geeignete, kationisch polymerisierbare organische Materialien sind beispielsweise solche der folgenden Arten, wobei diese für sich allein oder als Gemische von mindestens zwei Komponenten eingesetzt werden können:

55 I. Aethylenisch ungesättigte Verbindungen, die nach einem kationischen Mechanismus polymerisierbar sind. Dazu gehören

1. Mono- und Diolefine, z.B. Isobutylene, Butadien, Isopren, Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzole, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol und Acrolein.
2. Vinylether, z.B. Methylvinylether, Isobutylvinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aethylengly-

koldivinylether; cyclische Vinylether, z.B. 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran (dimeres Acrolein) und der 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäureester des 2-Hydroxymethyl-3,4-dihydro-2H-pyrans.

3. Vinylester, z.B. Vinylacetat und Vinylstearat.

II. Kationisch polymerisierbare heterocyclische Verbindungen, z.B. Aethylenoxyd, Propylenoxyd,

5 Epichlorhydrin, Glycidylether einwertiger Alkohole oder Phenole, z.B. n-Butylglycidylether, n-Octylglycidylether, Phenylglycidylether und Kresylglycidylether; Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Styrooxyd und Cyclohexenoxyd; Oxetane, wie 3,3-Dimethyloxetan und 3,3-Di-(chlormethyl)-oxetan; Tetrahydrofuran; Dioxolane, Trioxan und 1,3,8-Trioxacyclooctan; Lactone, wie β -Propiolacton, γ -Valerolacton und ϵ -Caprolacton; 10 Thiirane, wie Aethylensulfid und Propylensulfid; Epoxidharze; lineare und verzweigte Polymere mit Glycidylgruppen in den Seitenketten, z.B. Homo- und Copolymeren von Polyacrylat- und Polymethacrylat-glycidylestern.

Besonders wichtige unter diesen obengenannten polymerisierbaren Verbindungen sind die Epoxidharze und insbesondere die Di- und Polyepoxide und Epoxidharzpräpolymere der zur Herstellung vernetzter Epoxiharze verwendeten Art. Die Di- und Polyepoxide können aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindungen sein. Beispiele für solche Verbindungen sind die Glycidylether und β -Methylglycidylether aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole oder Polyole, zum Beispiel solche des Ethylenglykols,

15 Propan-1,2-diols, Propan-1,3-diols, Butan-1,4-diols, Diethylenglykols, Polyethylenglykols, Polypropylenglykols, Glycerins, Trimethylolpropans oder 1,4-Dimethylolcyclohexans oder des 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propans, die Glycidylether von Di- und Polyphenolen, beispielsweise Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan, Novolake und 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan. Weitere Beispiele sind N-Glycidylverbindungen, z.B. die Diglycidylverbindungen des Ethylenharnstoffs, 1,3-Propylenharnstoffs oder 5-Dimethylhydantoins oder des 4,4'-Methylen-5,5'-tetramethyldihydantoins, oder solche wie Triglycidylisocyanurat.

20 Weitere Glycidylverbindungen mit technischer Bedeutung sind die Glycidylester von Carbonsäuren, insbesondere Di- und Polycarbonsäuren. Beispiele dafür sind die Glycidylester der Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure oder Trimellitsäure, oder von dimerisierten Fettsäuren.

25 Beispiele für von Glycidylverbindungen verschiedene Polyepoxide sind die Diepoxide des Vinylcyclohexens und Dicyclopentadiens, 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro[5.5]undecan, der 3',4'-Epoxycyclohexylmethylester der 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure, Butadienepoxid oder Isoprendiepoxid, epoxidierte Linolsäurederivate oder epoxidiertes Polybutadien.

30 Bevorzugte Epoxidharze sind gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidylether zweiwertiger Phenole oder zweiwertiger aliphatischer Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden die gegebenenfalls vorverlängerten Diglycidylether des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans und Bis-(4-hydroxyphenyl)-methans.

35 Als kationisch polymerisierbare Verbindungen kommen ferner in Betracht:

Phenoplaste.

40 Bevorzugte Phenoplaste sind aus einem Phenol und einem Aldehyd hergestellte Resole. Zu geeigneten Phenolen gehören Phenol selbst, Resorcin, 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan, p-Chlorphenol, ein durch eine oder zwei Alkylgruppen mit je 1 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenol, wie o-, m- und p-Kresol, die Xylenole, p-tert-Butylphenol und p-Nonylphenol sowie auch phenylsubstituierte Phenole, insbesondere p-Phenylphenol. Der mit dem Phenol kondensierte Aldehyde ist vorzugsweise Formaldehyd, doch kommen auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd und Furfural, in Frage. Gewünschtenfalls kann man ein Gemisch solcher härbaren Phenol/Aldehydharze verwenden.

45 Die bevorzugten Resole sind Kondensationsprodukte des Phenols, p-Chlorphenols, Resorcins oder o-, m- oder p-Kresols mit Formaldehyd.

50 Die erfindungsgemäßen härbaren Gemische lassen sich in beliebiger Form erhalten, z.B. als homogene flüssige Gemische oder in homogener oder inhomogener glasiger Form. Homogene glasige Produkte können in an sich bekannter Weise zum Beispiel durch Verflüssigung fester polymerisierbarer organischer Materialien, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter Lösungsmittel, Erhitzen auf Temperaturen über Ihren Glasumwandlungspunkt, Zugabe des Härtungsmittels gemäß Formel I oder II und Abkühlung der entstandenen Gemische erhalten werden.

In den erfindungsgemäßen härbaren Gemischen beträgt die Menge der Komponente (a) im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge (b).

55 Gegebenenfalls können in den erfindungsgemäßen härbaren Gemischen, insbesondere wenn als kationisch polymerisierbare Verbindung ein Epoxidharz enthalten ist, weitere thermische Härtungsmittel (c), wie zum Beispiel Polycarbonsäuren, Polycarbonsäureanhydride oder Polyphenole, enthalten sein. Solche Härtungsmittel müssen aber frei von funktionellen Gruppen sein, welche die kationische Härtung mit

Sulfoniumsalzen stören oder inhibieren, wie zum Beispiel Amino-, Nitrilo- oder Phosphinogruppen. Der Anteil eines solchen Härtungsmittel ist kleiner als die für die vollständige Aushärtung von (b) erforderliche stöchiometrische Menge des weiteren Härtungsmittels.

Ausserdem können die härtbaren erfundungsgemässen Gemische noch weitere mit der Komponente (b) 5 copolymerisierbare Verbindungen, wie beispielsweise cyclische Ether oder cyclische Lactone, als Reaktionslösungsmitte enthalten. Solche Reaktionslösungsmitte sind beispielsweise Propylenkarbonat, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton oder Tetrahydrofurfurylalkohol. Auch diese copolymerisierbaren Verbindungen müssen frei von die kationische Härtung störenden oder inhibierenden Gruppen sein. Im Falle der Verwendung von copolymerisierbaren Verbindungen beträgt deren Anteil im allgemeinen zwischen 1 bis 50 Gew.%, 10 bezogen auf die Menge an Komponente (b), und die Menge der Komponente (a) im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Komponente (b) und die Menge der copolymerisierbaren Verbindung.

Die erfundungsgemässen härtbaren Gemische können auch weitere, bekannte und üblicherweise in der Technik polymerisierbarer Materialien eingesetzte Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für solche Zusatzstoffe 15 sind Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Glasfasern und sonstige Fasern, Flammhemmstoffe, Antistatika, Verlaufsmittel, Antioxydantien und Lichtschutzmittel.

Die erfundungsgemässen Gemische weisen bei Raumtemperatur eine ungewöhnlich lange Lagerstabilität (Topfzeit) auf, was insbesondere bei deren Verarbeitung in komplizierten Applikationen vorteilhaft ist.

Die erfundungsgemässen härtbaren Gemische lassen sich ganz allgemein zur Herstellung von gehärteten Produkten einsetzen, und können in der dem jeweils speziellen Anwendungsgebiet angepassten 20 Formulierung, beispielsweise als Beschichtungsmassen, Lacke, Pressmassen, Tauchharze, Giessharze, Imprägnierharze, Laminierharze, 1- oder 2-Komponenten-Klebstoffe oder Matrixharze, eingesetzt werden.

Die erfundungsgemässen Gemische können bei relativ niedrigen Temperaturen rasch ausgehärtet werden. Im allgemeinen wendet man zur Aushärtung Temperaturen im Bereich von 20 bis 200 °C, vorzugsweise von 60 bis 180 °C, insbesondere 80 bis 150 °C, an. Man kann an den erfundungsgemässen 25 Gemischen auch erst eine Vorhärtung bei tieferen Temperaturen bis zum Gelieren der härtbaren Zusammensetzung durchführen, an die sich dann eine Aushärtung bei höheren Temperaturen anschliesst.

Die aus den erfundungsgemässen Gemischen durch thermische Härtung erhaltenen Produkte zeichnen sich vor allem durch einen hohen T_g -Wert und eine hohe Temperaturbeständigkeit aus. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit auch die durch thermische Härtung der erfundungsgemässen 30 Gemische erhaltenen Produkte, die feste, unlösliche und unschmelzbare, dreidimensional vernetzte Produkte darstellen.

Die Aushärtung erfolgt in der Regel unter gleichzeitiger Formgebung zu Formkörpern, Imprägnierungen, Beschichtungen oder Verklebungen.

35

Beispiel 1:

Eine Mischung aus 1,07 g (5 mMol) Dibenzylsulfid und 1,70 g (5 mMol) Triethyloxoniumhexafluoroantimonat in 20 ml Methylchlorid wird unter Stickstoff während 2 1/2 Stunden (h) bei Raumtemperatur (RT) 40 gerührt. Die farblose Lösung schüttelt man mit Wasser aus und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der kristalline Rückstand mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Man erhält 2,20 g (92 % d. Theorie) Dibenzylethylsulfoniumhexafluoroantimonat als farblose Kristalle vom Smp. 119-121 °C.

45

Elementaranalyse für $C_{16}H_{19}SSbF_6$:			
Berechnet: (%)	C = 40,11	H = 4,00	S = 6,69
Gefunden: (%)	C = 39,91	H = 4,03	S = 6,88

50

1H -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

1,41 (Triplet, 3H); 3,50 (Quartett, 4H); 4,91 (Singulett, 1H); 7,53 (Multiplett, 10H).

55

Beispiel 2:

a) In einem 750 ml Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter, werden

EP 0 379 484 A1

21,4 g (0,1 Mol) Dibenzylsulfid und 10,8 g (0,1 Mol) Benzylalkohol in 300 ml Essigsäure vorgelegt. Unter Rühren tropft man 20 ml konzentrierte Schwefelsäure innerhalb von 5 Minuten (Min.) zu. Anschliessend erwärmt man das Reaktionsgemisch mit einem Oelbad auf 70 °C InnenTemperatur und röhrt während 2 h. Die Hauptmenge Essigsäure wird abdestilliert und der Rückstand auf 200 ml Wasser gegossen. Man belässt die Suspension 1/2 h bei 0-5 °C, filtriert und trocknet den kristallinen Rückstand im Vakuum bei RT. Es verbleiben 36,5 g (91 % der Theorie) Tribenzylsulfoniumhydrogensulfat als farblose Kristalle mit einem Smp. 170 °C (Zersetzung).

5 b) 16,84 g (0,041 Mol) Tribenzylsulfoniumhydrogensulfat werden in 750 ml Methanol warm gelöst. Zur trüben Lösung gibt man 16,04 g (0,062 Mol) festes Natriumhexafluoroantimonat und röhrt 1 h bei RT. 10 Nach Zugabe von 1 Spatel Aktivkohle wird filtriert und das klare Filtrat mit 750 ml Wasser versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, getrocknet, mit 100 ml Ether gewaschen und nochmals getrocknet. Man gewinnt 16,41 g (74 % der Theorie) von Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat als farblose Kristalle mit einem Smp. vom 170 °C (Zersetzung).

15

Elementaranalyse für $C_{21}H_{21}SSbF_6$:

Berechnet: (%)	C = 46,81	H = 3,81	S = 5,92
Gefunden : (%)	C = 47,44	H = 3,98	S = 6,09

20

1H -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) in ppm:
4,78 (Singulett, 6 H); 7,32 (Singlettoid, 15 H).

25

Beispiel 3:

a) In einem 350 ml Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter, werden 10,7 g (0,050 Mol) Dibenzylsulfid, 5,4 g (0,050 Mol) Benzylalkohol in 50 ml Essigsäure vorgelegt und mit dem Oelbad auf 50 °C erwärmt.

30 Unter Röhren tropft man die Lösung von 35,4 g (0,186 Mol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 100 ml Essigsäure zu. Anschliessend röhrt man während 4 h bei 80 °C InnenTemperatur. Die Hauptmenge Essigsäure entfernt man durch Destillation am Rotationsverdampfer und fügt zum Rückstand 100 ml Wasser sowie 50 ml Methylenechlorid. Nach dem Schütteln wird die Methylenchloridphase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und abrotiert. Es verbleiben 23,6 g (99 % Rohausbeute) eines gelblichen Oels. 35 Dieses verröhrt man in 130 ml Toluol, wobei Kristallisation eintritt. Nach Filtration und Trocknung verbleiben 11,1 g (47 % der Theorie) Tribenzylsulfonium-p-toluolsulfonat als farblose Kristalle.

40

Elementaranalyse für $C_{28}H_{28}S_2O_3$:

Berechnet: (%)	C = 70,56	H = 5,92	S = 13,45
Gefunden : (%)	C = 69,79	H = 6,01	S = 13,60.

1H -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) in ppm:

45 2,34 (Singulett, 3 H); 4,85 (Singulett, 6H); 7,30/7,70 (Multiplett, 19H).

b) 9,53 g (0,020 Mol) Tribenzylsulfonium-p-toluolsulfonat werden in einem Gemisch aus 60 ml Methanol und 40 ml Wasser durch leichtes Erwärmen gelöst. Bei RT werden 6,84 g (0,030 Mol) festes Kaliumhexafluoroarsenat zugefügt und die Suspension 2 h geröhrt. Der kristalline Festkörper wird abfiltriert und im Vakuum bei RT getrocknet. Man erhält 9,48 g (96 % der Theorie) Tribenzylsulfoniumhexafluoroarsenat als farblose Kristalle.

55

Elementaranalyse für $C_{21}H_{21}SAsF_6$:

Berechnet: (%)	C = 51,02	H = 4,28	S = 8,49
Gefunden : (%)	C = 50,94	H = 4,34	S = 8,48.

1H -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO), in ppm:

4,69 (Singulett, 6H); 7,33 (Multiplett, 15H).

Beispiel 4:

5 a) In ein Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Thermometer und geheiztem Tropftrichter, gibt man die Lösung von 108,06 g (0,45 Mol) Natriumsulfidmonohydrat und 6,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (Phasentransferkatalysator) in 120 ml Wasser. Unter intensivem Rühren werden 98,8 g (0,80 Mol) 4-Chlorbenzylchlorid, bei 50 °C geschmolzen und bei dieser Temperatur gehalten, innerhalb 50 Min. zuge-tropft, wobei die Innentemperatur bei 40-50 °C gehalten wird. Man röhrt noch 3 h bei RT, extrahiert mit 200 ml Diethylether, wäscht die Etherphase 3 mal mit wässriger Natriumchloridlösung (halbgesättigt), trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt den Ether am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in 100 ml Methanol suspendiert, filtriert und der Filterrückstand getrocknet. Man erhält 79,7 g (94 % der Theorie) festes, farbloses Di-(4-chlorbenzyl)-sulfid mit einem Smp. von 42-44 °C.

10

15

Elementaranalyse für $C_{14}H_{12}Cl_2S$:

Berechnet: (%)	C = 59,37	H = 4,27	S = 11,32	Cl = 25,04
Gefunden : (%)	C = 59,13	H = 4,35	S = 11,44	Cl = 25,14

20

1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) in ppm:

3,54 (Singulett, 4 H); 7,2 (Multiplett, 8 H).

b) Zu der Lösung von 22,7 g (0,080 Mol) Di-(4-chlorbenzyl)-sulfid und 13,7 g (0,096 Mol) Chlorbenzylalkohol in 64 ml Methylenchlorid tropft man 28,8 g einer Lösung von HBF_4 in Ether (Gehalt an HBF_4 = 54 Gew.-%) unter Röhren derart zu, dass die Innentemperatur zwischen 15-25 °C bleibt. Man röhrt noch 2 h bei RT, verdünnt mit Methylenchlorid, und wäscht 3 mal mit halbgesättigter Natriumchloridlösung. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der feste Rückstand wird in 80 ml Toluol aufgeschämmmt und die Suspension filtriert. Nach dem Trocknen verbleiben 33,8 g (85 % der Theorie) Tris-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als farblose Kristalle mit einem Smp. von 154-156 °C.

25

30

35

Elementaranalyse für $C_{21}H_{18}Cl_3S^+BF_4^-$:

Berechnet: (%)	C = 50,89	H = 3,66	S = 6,47	Cl = 21,48
Gefunden : (%)	C = 50,98	H = 3,80	S = 6,56	Cl = 21,55

40

1H -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) in ppm:

4,76 (Singulett, 6 H); 7,4 (Singulett, 12 H).

c) 66,95 g (0,135 Mol) Tris-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat werden in einem 500 ml Rundkolben in 300 ml Methylenchlorid unter N_2 gelöst und auf 0 bis 5 °C abgekühlt. Es werden nun 26,0 g (0,24 Mol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben, man röhrt bei derselben Temperatur während 4 h und anschliessend filtriert man die Suspension.

45 Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 300 ml Wasser bei RT während 2 1/4 h verröhrt, filtriert und 2 mal mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird an der Hochvakuumpumpe bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 91,8 g (115,3 % der Theorie) als Rohprodukt.

Das Rohprodukt wird in 285 ml Isopropanol bei 90 °C gelöst und auf 0-5 °C abgekühlt. Die ausgefallenen 50 Kristalle werden filtriert und mit wenig, gekühltem Isopropanol (0-5 °C) nachgewaschen. Der Rückstand wird bei RT über Nacht an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Man erhält 74,4 g (93,5 % der Theorie) des getrockneten Tris-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonats mit einem Smp. von 132-134 °C.

55

Elementaranalyse für $C_{21}H_{18}Cl_3SSbF_6$:

Berechnet: (%)	C = 39,13	H = 2,81	S = 4,97	Cl = 18,5	F = 17,88	Sb = 18,99
Gefunden : (%)	C = 39,1	H = 2,9	S = 4,9	Cl = 18,5	F = 17,4	Sb = 19,6

¹H-NMR (100 MHz in CDCl₃) in ppm:
7,1 (Quartett: 12 H); 4,5 (Singulett: 6 H).

5 Beispiel 5:

10 a) In ein Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, gibt man die Lösung von 269,0 g (1,12 Mol) Natriumsulfid-hydrat und 12,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (Phasentransferkatalysator) in 300 ml Wasser. Unter intensivem Rühren werden unterhalb von 40 °C 212,6 g (1,52 Mol) 4-Methylbenzylchlorid innerhalb 30 Min. zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 1/2 h bei RT und anschliessend 1/2 h bei 50-60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0-5 °C abgekühlt und 1/2 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, und der Rückstand in etwa 2 Liter Essigsäureethylester gelöst. Die organische Phase wird 2 mal mit deionisiertem Wasser ausgeschüttelt (pH ~6) und über MgSO₄ getrocknet. Man entfernt den Essigsäureethylester am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird am Hochvakuum über Nacht bei RT getrocknet. Man erhält 174,8 g (95 % der Theorie) Di-(p-methylbenzyl)-sulfid als leicht gelblich weisse Kristalle mit einem Smp. von 74-78 °C.

Elementaranalyse für C ₁₆ H ₁₈ S:				
Berechnet: (%)	C = 79,29	H = 7,49	S = 13,23	
Gefunden : (%)	C = 79,16	H = 7,3	S = 13,47.	

25 ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃), in ppm:
2,33 (Singulett, 6 H); 3,58 (Singulett, 4 H); 7,15 (Singulett, 8 H).

30 b) In einem Reaktionsgefäß (750 ml), versehen mit Rührer und Thermometer, werden unter N₂-Atmosphäre 85,1 g (0,351 Mol) Di-(p-methylbenzyl)-sulfid und 51,5 g (0,421 Mol) p-Methylbenzylalkohol in 250 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren tropft man innerhalb von 40 Min. 142,7 g einer etwa 54 gew.-%igen HBF₄-Lösung in Diethylether bei 20-30 °C Innentemperatur zu. Das Reaktionsgemisch wird bei RT während 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Methylenchlorid verdünnt, und 4 mal mit deionisiertem Wasser ausgeschüttelt (pH 5-6). Man trocknet die organische Phase mit MgSO₄ und entfernt das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer. Das nicht vollständig vom Methylenchlorid befreite Produkt wird in 250 ml Toluol während etwa 1 h bei RT und anschliessend 1 h bei 0-5 °C verrührt. Die nun ausgefallenen Kristalle werden abgenutscht und mit wenig Toluol nachgewaschen. Das Produkt wird am Hochvakuum bei Raumtemperatur während 19 h getrocknet. Man erhält 118,8 g Tris-(p-methylbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 168-170 °C.

35 ¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:
2,33 (Singulett, 9 H); 4,83 (Singulett, 6 H); 7,25 (Quartett, 12 H).

40 c) Analog Beispiel 4c) werden 100 g (230 mMol) Tris-(p-methylbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat mit 119,0 g (460 mMol) Natriumhexafluoroantimonat ungesetzt. Nach dem Umkristallisieren in Isopropanol erhält man 117,1 g (87 % der Theorie) Tris-(p-methylbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 88-91 °C.

Elementaranalyse				
Berechnet: (%)	C = 49,42	H = 4,67	S = 5,5	
Gefunden : (%)	C = 49,8	H = 4,6	S = 6,4	

50 ¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:
2,34 (Singulett, 9 H); 4,85 (Singulett, 6 H); 7,25 (Quartett, 12 H).

55 Beispiel 6:

a) In ein Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, gibt man die Lösung von 75,0 g (0,374 Mol) Benzylphenylsulfid, 60,73 g (0,561 Mol) Benzylalkohol und 350 ml Methylenchlorid. Unter Rühren tropft man innerhalb von 35 Min. 182,45 g (1,12 Mol) 54 gew.-%ige HBF₄ in Diethylether bei einer

Innentemperatur von 20-30 °C zu. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend bei RT 2 h gerührt. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit 300-400 ml Methylenchlorid und extrahiert 4 mal mit Wasser (pH ~8). Anschliessend trocknet man die organische Phase über MgSO₄ und entfernt am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel. Das zurückgebliebene gelbbraune Öl wird in 400 ml Toluol verrührt, und bei 0-5 °C etwa 1 h kristallisiert gelassen. Man filtriert die Suspension und wäscht den Rückstand mit wenig, gekühltem Toluol (0-5 °C) nach. Das reine Produkt wird am Hochvakuum bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 123,8 g (87 % der Theorie) Dibenzylphenylsulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 110-115 °C.

¹H-NMR (in d₆-Aceton, 100 MHz) in ppm:

10 5,30 (Quartett, 4 H); 7,22-8,02 (Multiplett, 15 H).

b) Die Mischung aus 123,0 g (0,325 Mol) Dibenzylphenylsulfoniumtetrafluoroborat in 400 ml Methylenchlorid wird in einem 2 Liter Rundkolben bei RT unter N₂ klar gelöst. Anschliessend werden 117,8 g Natriumhexafluoroantimonat zugegeben und bei RT während 3 1/2 h gerührt. Man filtriert nun die Suspension über Kieselgel und entfernt vom Filtrat das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer. Den 15 leicht rötlichen viskosen Rückstand löst man erneut in 250 ml Methanol und nach der Zugabe von 250 ml Wasser lässt man das Produkt 1-2 h bei RT kristallisieren. Die Suspension wird filtriert und man wäscht den Rückstand mit Wasser nach. Anschliessend trocknet man das Produkt am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 163,9 g (95 % der Theorie) Dibenzylphenylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 105-109 °C.

20

Elementaranalyse					
Berechnet: (%)	C = 45,6	H = 3,83	S = 6,08	Sb = 23,09	F = 21,62
Gefunden : (%)	C = 46,5	H = 3,7	S = 6,1	Sb = 22,4	F = 20,6.

25

¹H-NMR (d₆-Aceton; 100 MHz) in ppm:

5,37 (Quartett, 4 H); 7,25-8,04 (Multiplett, 15 H).

30 Beispiel 7:

a) Man setzt 5,66 g (20 mMol) Di-(4-chlorbenzyl)-sulfid, hergestellt gemäss Beispiel 4a), mit 2,6 g (24 mMol) Benzylalkohol und 8,13 g (50 mMol) 54 gew.-%iger HBF₄ in 20 ml Methylenchlorid wie in Beispiel 35 6a) angegeben ist um. Man erhält 7,44 g (80 % der Theorie) Di-(4-chlorbenzyl)-phenylsulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 123-125 °C.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

4,71 (Singulett, 6 H); 7,27 (Dublett, 12 H).

b) Eine Mischung aus 7,0 g (15,2 mMol) Di-(4-chlorbenzyl)-phenylsulfoniumtetrafluoroborat und 25 ml Methylenchlorid wird unter N₂ in einem 100 ml Rundkolben klar gelöst und auf 0-5 °C abgekühlt. Bei dieser 40 Temperatur werden 5,9 g (22,8 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben und etwa 3 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man gibt nun zum Rückstand 50 ml deionisiertes Wasser und kristallisiert das Produkt aus. Man lässt es 1-2 h bei 0-5 °C kristallisieren. Die nun durch eine Filtration gewonnenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 8,26 g Di-(4-chlorbenzyl)-phenylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 75-77 °C.

50

Elementaranalyse				
Berechnet: (%)	C = 41,34	H = 3,14	S = 5,26	Cl = 11,82
Gefunden : (%)	C = 41,24	H = 3,15	S = 5,08	Cl = 12,37.

¹H-NMR (100 MHz) in ppm:

55 5,0 (Multiplett, 6 H); 7,44 (Multiplett, 13 H).

Beispiel 8:

a) 51,4 g (0,263 Mol) 2,4-Dichlorbenzylchlorid, 47,4 g (0,197 Mol) Natriumsulfid-hydrat und 2,5 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in 80 ml Wasser werden wie in Beispiel 5a) zur Umsetzung gebracht. Man erhält 45,9 g (99 % der Theorie) Bis-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfid als gelbliche klare Flüssigkeit.

5

Elementaranalyse					
Berechnet: (%)	C = 47,78	H = 2,88	S = 9,11	Cl = 40,28	
Gefunden : (%)	C = 47,4	H = 2,9	S = 8,3	Cl = 41,64.	

10

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

3,74 (Singulett, 4 H); 7,12-7,41 (Multiplett, 6 H).

15

b) Es werden 7,04 g (20 mMol) Bis-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfid, 4,76 g (28,8 mMol) 2,4-Dichlorbenzylalkohol und 9,28 g (57 mMol) 54 gew.-%ige HBF₄ (in Diethylether) in 16 ml Methylenchlorid wie in Beispiel 5b) umgesetzt. Man erhält 3,78 g (31 % der Theorie) Tris-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 180-182 °C.

16

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

5,22 (Singulett, 8 H); 7,2-7,85 (Multiplett, 9 H).

20

c) Man setzt 3,5 g (5,8 mMol) des gemäss Beispiel 5b) erhaltenen Produktes mit 2,99 g (11,8 mMol) Natriumhexafluoroantimonat in 35 ml Methylenchlorid wie in Beispiel 7c) um und erhält 3,99 g (91,9 % der Theorie) eines Rohproduktes. Das Rohprodukt suspendiert man in 10 ml Isopropanol und röhrt während 1 h bei RT. Anschliessend wird die Suspension auf 0-5 °C abgekühlt, filtriert und der Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 3,45 g (79,5 % der Theorie) Tris-(2,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 158-160 °C.

25

Elementaranalyse							
Berechnet: (%)	C = 33,7	H = 2,02	S = 4,29	Cl = 28,44	F = 15,24	Sb = 18,28	
Gefunden : (%)	C = 33,4	H = 2,1	S = 4,1	Cl = 28,7	F = 14,7	Sb = 18,5.	

30

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

5,3 (Singulett, 8 H); 7,4-7,8 (Multiplett, 9 H).

35

Beispiel 9:

40

a) Eine Mischung aus 129,7 g (0,54 Mol) Natriumsulfid-hydrat, 8,74 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 145 ml Wasser wird in einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, bei Raumtemperatur gelöst. Unter intensivem Rühren werden 141,87 g (0,72 Mol) 3,4-Dichlorbenzylchlorid innerhalb 10 Min. so zugegeben, dass die Innentemperatur 50 °C nicht übersteigt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 3 1/2 h bei RT gerührt. Man filtriert das Reaktionsgemisch und trocknet den Rückstand mit der Hochvakumpumpe. Das Rohprodukt wird in 160 ml Essigsäureethylester am Rückfluss gelöst und anschliessend bei 0-5 °C 1-2 h kristallisiert gelassen. Das umkristallisierte Produkt wird abfiltriert und am Hochvakuum bei RT über Nacht getrocknet. Man erhält 98,37 g (77,6 % der Theorie) Bis-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfid als weisse Kristalle mit einem Smp. von 98-99 °C.

45

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

3,53 (Singulett, 4 H); 7,03-7,42 (Multiplett, 6 H).

50

b) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden unter N₂-Atmosphäre 14,08 g (40 mMol) Bis-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfid, 10,47 g (58,8 mMol) 3,4-Dichlorbenzylalkohol in 50 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren tropft man der Lösung innerhalb von 10 Min. bei 20-30 °C Innentemperatur 20,15 g (123,8 mMol) Borfluorwasserstoffsäure (54%-ige in Diethylether) zu und lässt das Reaktionsgemisch 4 h bei RT röhren. Es werden nun nochmals 1,13 g Borfluorwasserstoffsäure (54%-ige in Diethylether) zum Reaktionsgemisch gegeben und man röhrt es 3 h bei RT. Dann filtriert man das Reaktionsgemisch und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT. Das Rohprodukt wird erneut in 100 ml Wasser bei RT verrührt, filtriert und der Rückstand wird bei RT am Hochvakuum über Nacht getrocknet. Man erhält 18,3 g (78,41 % der Theorie) Tris-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 201-203 °C.

¹H-NMR (100 MHz, DMSO) in ppm:

4,8 (Singulett, 6 H); 7,32-7,64 (Multiplett, 9 H).

c) Die Mischung aus 7,5 g (12,71 mMol) Tris-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat und 220 ml Aceton wird unter Stickstoff im 3-Halskolben bei etwa 30 °C gelöst und anschliessend werden 4,93 g (19,08 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während 3 h bei RT gerührt und dann mit 220 ml Methylenchlorid versetzt und 1 h bei RT gerührt. Die Suspension wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat befreit man mit dem Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln. Der Rückstand verröhrt man erneut bei RT in 50 ml Wasser, filtriert und trocknet das Festprodukt bei RT am Hochvakuum. Man erhält 9,46 g (99,47 % der Theorie) weisse Kristalle (Rohprodukt 1).

10 9,46 g vom Rohprodukt 1 werden bei RT in 75 ml Aceton gelöst. Unter Stickstoff werden 4,2 g (16 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben und 3/4 h bei Raumtemperatur verröhrt. Es werden 100 ml Methylenchlorid zugegeben, und nach 25 Min. filtriert man das Reaktionsgemisch über Kieselgur und befreit das Filtrat am Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln. Den Rückstand verröhrt man bei RT in 50 ml Wasser, filtriert und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 8,42 g weisse Kristalle (Rohprodukt 2).

15 Das Rohprodukt 2 löst man in 110 ml Methanol bei 50-60 °C und fügt 150 ml Wasser zu. Man röhrt die Suspension während 3 h bei RT, kühlst die Suspension auf 0-5 °C ab, filtriert, und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser nach. Das gereinigte Produkt wird bei RT am Hochvakuum über Nacht getrocknet. Man erhält 7,74 g (81 % der Theorie) Tris-(3,4-dichlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 164-166 °C.

20 ¹H-NMR (100 MHz, *ds*-Aceton) in ppm:
5,17 (Singulett, 6 H); 7,44-7,67 (Multiplett, 9 H).

Beispiel 10:

25 a) Eine Mischung aus 98,8 g (0,411 Mol) Natriumsulfid, 5,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 110 ml Wasser wird in einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Thermometer und heizbarem Tropftrichter, gelöst. Unter intensivem Rühren werden 107,2 g geschmolzenes 2,6-Dichlorbenzylchlorid innerhalb 25 Min. so zugetropft, dass die InnenTemperatur 55 °C nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird wie in Beispiel 8a) aufgearbeitet und man erhält 77,8 g (80 % der Theorie) Bis-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfid als weisse Kristalle mit einem Smp. von 128-130 °C.

Elementaranalyse					
	Berechnet: (%)	C = 47,78	H = 2,86	Cl = 40,28	S = 9,11
38	Gefunden: (%)	C = 47,7	H = 2,95	Cl = 40,1	S = 8,96

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

40 4,18 (Singulett, 4 H); 7,02-7,35 (Multiplett, 6 H).

b) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden unter N₂-Atmosphäre 14,1 g (40 mMol) Bis-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfid und 9,5 g (53,6 mMol) 2,6-Dichlorbenzylalkohol in 72 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Röhren tropft man innerhalb 20 Min. bei 20-30 °C InnenTemperatur 18,53 g (114 mMol) Borfluorwasserstoffsäure (54%-ige in Diethylether) zu und röhrt das Reaktionsgemisch 4 h. Nachträglich werden noch 2,28 g (13,9 mMol) HBF₄ dem Reaktionsgemisch bei RT zugegeben, und es wird 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man verröhrt den Rückstand in 100 ml Wasser bei RT, filtriert und lässt den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht trocknen. Man erhält 17,49 g (74,25 % der Theorie) Tris-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 185-195 °C.

45 c) Die Mischung aus 15,0 g (25 mMol) Tris-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat in 250 ml Methylenchlorid wird in einem 3-Halskolben bei etwa 30 °C gelöst und dann wie in Beispiel 9c) bei RT mit Natriumhexafluoroantimonat umgesetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gemäss Beispiel 9c) erhält man 12,6 g (67,4 % der Theorie) Tris-(2,6-dichlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 216-218 °C.

50 55 ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:
5,61 (Singulett, 8 H); 7,67 (Singulett, 9 H).

Beispiel 11:

EP 0 379 484 A1

In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 15,84 g (0,108 Mol) 4-Chlorthiophenol, 16,10 g (0,100 Mol) 4-Chlorbenzylchlorid, 100 ml Toluol und 0,3 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat bei RT gelöst. Unter gutem Rühren werden 20,0 g (0,15 Mol) 30%-ige wässrige Natronlauge portionenweise zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 3 h bei RT gerührt. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit wenig Wasser und extrahiert die organische Phase 3 mal mit neutralem Wasser und trocknet die organische Phase über $MgSO_4$. Nachdem man das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer entfernt hat, verröhrt man den Rückstand in 30 ml Methanol/Wasser (9:1), filtriert, und trocknet das gereinigte Produkt während 4 h am Hochvakuum bei RT. Man erhält 24,1 g (89 % der Theorie) 4-Chlorphenyl-4-chlorbenzylsulfid als farblose Kristalle mit einem Smp. von 67-69 °C.

10

Elementaranalyse				
Berechnet: (%)	C = 58,0	H = 3,74	S = 11,91	Cl = 26,34
Gefunden : (%)	C = 57,83	H = 3,8	S = 12,13	Cl = 26,21.

15

1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) in ppm:

4,02 (Singulett, 2 H); 7,20 (Singulett, 8 H).

20 b) Man setzt 5,2 g (19,4 mMol) 4-Chlorphenyl-4-chlorbenzylsulfid, 4,14 g (29,0 mMol) 4-Chlorbenzylalkohol und 14,15 g (87 mMol) Borfluorwasserstoffsäure (54%-ige im Diethylether) in 20 ml Methylenchlorid wie in Beispiel 8a) um und erhält 7,23 g (77,4 % der Theorie) 4-Chlorphenyl-bis-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weißbeige Kristalle mit einem Smp. von 147-148 °C.

1H -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

25 5,4 (Quartett, 4 H); 7,34-8,12 (Multiplett, 12 H).
c) In einem 3-Halskolben werden unter Stickstoff 6,88 g (14,3 mMol) 4-Chlorphenyl-bis-(4-chlorbenzyl)-sulfoniumtetrafluoroborat bei RT in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Man gibt 5,54 g (21,4 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zu und röhrt das Reaktionsgemisch während 3 1/2 h bei RT. Man filtriert die Suspension und entfernt vom Filtrat das Lösungsmittel durch Rotationsverdampfung. Den Rückstand verröhrt man in 50 ml Methanol und gibt 100 ml Wasser zu. Die Suspension wird 1/2 h bei RT und 1/2 h bei 0-5 °C gerührt dann filtriert und der Rückstand wird über Nacht bei RT am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 8,0 g (88,7 % der Theorie) 4-Chlorphenyl-bis-(4-Chlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weiße Kristalle mit einem Smp. von 130-132 °C. 1H -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:
5,45 (Quartett, 4 H); 7,34-8,13 (Multiplett, 12 H).

35

Beispiel 12:

a) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 108,23 (0,45 Mol) Natriumsulfid-hydrat und 6,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in 120 ml Wasser bei RT gelöst. 105,98 g (0,8 Mol) 1-Chlormethylnaphthalin werden in 200 ml Toluol gelöst und innerhalb 1/2 h so zur Vorlage zugetropft, dass die Innentemperatur 40-50 °C beträgt. Nach dem Zutropfen wird das Reaktionsgemisch während 2 1/2 h bei RT nachgerührt und anschliessend filtriert. Man löst den Rückstand in etwa 500 ml Methylenchlorid und wäscht 3 mal mit Wasser nach. Anschliessend trocknet man die organische Phase mit $MgSO_4$ und entfernt am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel. Dem nun entstandenen Rückstand werden 250 ml Isopropanol zugegeben. Dieses Gemisch wird bei RT und anschliessend bei 0-5 °C je 1 1/2 h gerührt, dann filtriert, und der Rückstand trocknet man bei RT am Hochvakuum über Nacht. 69,9 g vom getrockneten Rohprodukt werden in 785 ml Isopropanol/Aceton (1:1) am Rückfluss gelöst und bei 0-5 °C während 3 h auskristallisiert. Man filtriert die Suspension und wäscht mit wenig Isopropanol nach. Anschliessend trocknet man den Rückstand bei RT am Hochvakuum über Nacht. Man erhält 53,2 g (78 % der Theorie) Bis-(1-naphthylmethyl)-sulfid als weiße Kristalle mit einem Smp. von 104-106 °C.

55

Elementaranalyse				
Berechnet: (%)	C = 84,03	H = 5,77	S = 10,2	
Gefunden : (%)	C = 83,85	H = 5,8	S = 10,25.	

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) in ppm:

4,13 (Singulett, 4 H); 7,25-8,0 (Multiplett, 14 H).

5 b) Es werden 5,0 g (15,9 mMol) Bis-(1-naphthylmethyl)-sulfid und 5,93 g (17,5 mMol) Triethyloxoni-
umhexafluoroantimonat in 30 ml Methylenchlorid gemäss Beispiel 1a) umgesetzt und man erhält 8,07 g (98
% der Theorie) Bis-(1-naphthylmethyl)-ethylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle vom Smp.
101-105 °C.

Elementaranalyse						
10	Berechnet: (%)	C = 49,78	H = 4,0	S = 5,53	Sb = 21,02	F = 19,68
15	Gefunden : (%)	C = 52,2	H = 4,2	S = 5,1	Sb = 21,3	F = 18,1.

15 ¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:
1,34 (Triplet, 3 H); 3,77 (Quartett, 2 H); 5,50 (Quartett, 4 H); 7,49-8,15 (Multiplett, 14 H).

Beispiel 13:

20 a) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden unter N₂-Atmosphäre
13,25 g (42,14 mMol) Bis-(1-naphthylmethyl)-sulfid und 8,0 g (50,6 mMol) Naphthyl-1-methanol in 50 ml
Methylenchlorid bei RT vorgelegt. Es werden 17,2 g (105,4 mMol) HBF₄ (54%-ig in Diethylether) innerhalb
25 Min. so zugetropft, dass die Innentemperatur 30 °C nicht übersteigt. Anschliessend wird bei RT und bei
30-35 °C je 2 h gerührt. Man tropft innerhalb 10 Min. 2 g Naphthyl-1-methanol, in 5 ml Methylenchlorid
25 gelöst, dem Reaktionsgemisch zu, und lässt bei 30-35 °C 1 1/2 h ausreagieren. Man verdünnt das
Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid und wäscht 4 mal mit Wasser (pH ~7). Anschliessend wird die
organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Den
Rückstand verröhrt man bei 0-5 °C portionenweise mit Toluol so lange, bis gut filtrierbare Kristalle isoliert.
30 werden können. Den filtrierten Rückstand trocknet man am Hochvakuum bei RT während etwa 20 h. Man
erhält 21,37 g (93,5 % der Theorie) Tris-(1-naphthylmethyl)-sulfoniumtetrafluoroborat als weiss-gräuliche
Kristalle mit einem Smp. von 115-120 °C unter Zersetzung.

Elementaranalyse						
35	Berechnet: (%)	C = 73,01	H = 5,02	S = 5,91		
	Gefunden : (%)	C = 75,0	H = 5,4	S = 5,25.		

40 b) Die Mischung aus 15,0 g (27,7 mMol) Tris-(1-naphthylmethyl)-sulfoniumtetrafluoroborat in 100 ml
Methylenchlorid wird in einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, unter N₂-Atmo-
sphäre bei RT vorgelegt und 10,73 g (41,5 mMol) Natrimumhexafluoroantimonat werden zugegeben. Die
Suspension wird während 4 h gerührt, dann filtriert und das Filtrat wird zur Trockene eingeengt. Den
Rückstand verröhrt man bei 0-5 °C während etwa 1 h in 50 ml Methanol/Wasser (1:1), filtriert und verröhrt
45 den Rückstand nochmals in 50 ml Isopropanol bei 0-5 °C während 2 h. Nach dem Filtrieren wird der
Rückstand am Hochvakuum bei RT während der Nacht getrocknet. Man erhält 10,3 g (53,8 % der Theorie)
Tris-(1-naphthylmethyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat als weiss-graue Kristalle mit einem Zersetzungspunkt
von 120-125 °C.

Beispiel 14:

50 a) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 20,4 g (84,8 mMol)
Natriumsulfid-hydrat und 1,0 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat in 25 ml Wasser bei RT gelöst. 25,0 g
(113 mMol) 2-Brommethylnaphthalin werden in 35 ml Toluol gelöst und innerhalb von 20 Min. so zugetropft,
dass die Innentemperatur des Reaktionsgemisches 40-50 °C beträgt. Nach dem Zutropfen wird das
Reaktionsgemisch während 2 1/2 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Toluol verdünnt und die
organische Phase 3 mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wird das Lösungsmittel
am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in 315 ml Aceton/Isopropanol (1:1) am Rückfluss
gelöst, heiß filtriert, und die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschliessend lässt man 1/2 h

bei 0-5 °C auskristallisieren, filtriert und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 13,25 g (74,5 % der Theorie) Bis-(2-naphthylmethyl)-sulfid als weisse Kristalle mit einem Smp. von 119-121 °C.

5

Elementaranalyse				
Berechnet: (%)	C = 84,03	H = 5,77	S = 10,2	
Gefunden : (%)	C = 84,0	H = 5,83	S = 10,47.	

10

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

3,86 (Singulett, 4 H); 7,44-7,92 (Multiplett, 14 H).

b) Die Mischung aus 5,0 g (15,9 mMol) Bis-(2-naphthylmethyl)-sulfid und 5,93 g (17,49 mMol)

15

Triethyloxoniumhexafluoroantimonat in 40 ml Methylenchlorid wird unter Stickstoff während 4 h bei RT gerührt. Die farblose Lösung verdünnt man mit Methylenchlorid und schüttelt mit Wasser aus (pH ~7). Anschliessend trocknet man die organische Phase mit MgSO₄ und entfernt das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt verröhrt man während 1 h in 40 ml Toluol bei 0-5 °C, filtriert und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 8,68 g Bis-(2-naphthylmethyl)-ethylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle (94,25 % der Theorie) mit einem Smp. von 152-153 °C.

20

25

Elementaranalyse				
Berechnet: (%)	C = 49,77	H = 4,0	S = 5,53	
Gefunden : (%)	C = 49,85	H = 4,1	S = 6,34.	

30

¹H-NMR (100 MHz, d₆-Aceton) in ppm:

1,50 (Triplet, 3 H); 3,65 (Quartett, 2 H); 5,17 (Singulett, 4 H); 7,55-8,14 (Multiplett, 14 H).

Beispiel 15:

35

a) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 10,72 g (50 mMol)

Dibenzylsulfid in 25 ml Methylenchlorid bei RT gelöst und auf 0-5 °C abgekühlt. Innerhalb 5 Min. tropft man unter N₂-Atmosphäre 12,19 g HBF₄ (54%-ig in Diethylether) zu und beginnt mit dem Einleiten von Propylengas. Es wird nun solange Propylengas eingeleitet, bis im Reaktionsgemisch praktisch kein Dibenzylsulfid mehr nachgewiesen werden kann (Nachweismethode: Dünnenschicht: Kieselgel F60; mobile Phase: Methylenchlorid/Methanol (95:5)). Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid und wäscht 3 mal mit Wasser (pH ~7). Nach dem Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ entfernt man am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel und verröhrt den Rückstand in 50 ml Toluol während etwa 2 h bei 0-5 °C. Nachher wird die Suspension filtriert und der Rückstand am Hochvakuum über Nacht bei RT getrocknet. Man erhält 9 g (52,3 % der Theorie) Dibenzylisopropylsulfoniumtetrafluoroborat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 67-69 °C.

45

Elementaranalyse				
Berechnet: (%)	C = 59,32	H = 6,15	S = 9,31	
Gefunden : (%)	C = 59,5	H = 6,2	S = 9,3.	

50

55

b) Die Mischung aus 3,44 g (10 mMol) Dibenzylisopropylsulfoniumtetrafluoroborat in 15 ml Methylenchlorid wird in einem 3-Halskolben unter Stickstoff bei RT vorgelegt, und auf 0-5 °C abgekühlt. Nachdem man 3,88 g (15 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben hat, röhrt man das Reaktionsgemisch 2-3 h bei 0-5 °C. Die Suspension wird filtriert und vom Filtrat das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer entfernt. Den Rückstand verröhrt man erneut während 1 h in 20 ml Wasser, filtriert, und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 4,33 g (88 % der Theorie) Dibenzylisopropylsulfoniumhexafluoroantimonat als weisse Kristalle mit einem Smp. von 103-106 °C.

5

Elementaranalyse			
Berechnet: (%)	C = 41,4	H = 4,29	S = 6,5
Gefunden: (%)	C = 41,8	H = 4,4	S = 6,74.

Beispiel 16:

10 a) In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer und Thermometer, werden 8,75 g (50 mMol) α,α' -Dichlor-p-xylol und 18,6 g (150 mMol) Benzylmercaptan in 60 ml Toluol klar gelöst. In 14 g 50%-ige wässrige Natronlauge werden 200 mg Tetrabutylammoniumhydrogensulfat zum Teil gelöst und zum Reaktionsgemisch innerhalb 10 Min. so zugetropft, dass die Innentemperatur 45 °C nicht übersteigt. Man gibt 10 ml Toluol und 5 ml Wasser zum Reaktionsgemisch und röhrt 2 1/2 h bei RT. Das Reaktionsgemisch verdünnt man mit Toluol und schüttelt die organische Phase mehrmals mit Wasser (pH ~7) aus. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und lässt den Rückstand während 2 Tagen stehen. Das Rohprodukt löst man am Rückfluss in 100 ml Isopropanol und lässt es auf abkühlen. Anschliessend lässt man die Suspension während 3 h bei 0-5 °C auskristallisieren. Die Suspension wird filtriert, und den Rückstand trocknet man am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 15,32 g (87,4 % der Theorie) p-Xylylen-di-(benzylsulfid) mit einem Smp. von 64-68 °C.

25

Elementaranalyse			
Berechnet: (%)	C = 75,38	H = 6,33	S = 18,29
Gefunden: (%)	C = 74,9	H = 6,55	S = 18,35.

 1H -NMR (100 MHz in $CDCl_3$) in ppm:

30 3,59 (Multiplett, 8 H); 7,25 (Multiplett, 14 H).
b) Die Mischung aus 1,75 g (5 mMol) p-Xylylen-di-(benzylsulfid) in 20 ml Methylenchlorid wird in einem 3-Halskolben unter Stickstoff bei RT gelöst. Zur Mischung gibt man 2,73 g (8,1 mMol) Triethyloxoniumhexafluoroantimonat und röhrt während 4 h. Man gibt nochmals 0,5 g (1,43 mMol) Triethyloxoniumhexafluoroantimonat zu und röhrt das Reaktionsgemisch über Nacht. Das Reaktionsgemisch wird auf 0-5 °C abgekühlt und filtriert. Den Rückstand verröhrt man während 1 h in 25 ml Wasser, filtriert und trocknet das Rohprodukt am Hochvakuum bei RT über Nacht. Das Rohprodukt suspendiert man in 90 ml Methanol und erwärmt 3-5 Min. am Rückfluss des Lösungsmittels. Nach dem Abkühlen auf RT lässt man 2 h bei 0-5 °C kristallisieren, filtriert und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT über Nacht. Man erhält 2,53 g (59,9 % der Theorie) p-Xylylen-di-(benzylethylsulfonium)-di-(hexafluoroantimonat) als weisse Kristalle mit einem Smp. von 157-158 °C.

 1H -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

40 1,45 (Triplet, 2 H); 3,55 (Quartett, 1 H); 4,94 (Singulett, 4 H); 4,98 (Singulett, 4 H); 7,5-7,69 (Multiplett, 14 H).

Beispiel 17:

45 a) Man setzt 3,51 g (10 mMol) p-Xylylen-di-(benzylsulfid) gemäss Beispiel 16a) 2,7 g (25 mMol) Benzylalkohol und 4,88 g (30 mMol) HBF_4 (54%ig in Diethylether) in 15 ml Methylenchlorid und 50 ml Wasser analog Beispiel 9b) um und erhält 4,37 g (61,7 % der Theorie) p-Xylylen-di-(dibenzylsulfonium)-di-(tetrafluoroborat) als weisse Kristalle mit einem Smp. von 159-161 °C.

 1H -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

50 4,91 (Singulett, 12 H); 7,4 (Multiplett, 24 H).

b) Die Mischung aus 4,0 g (5,65 mMol) p-Xylylen-di-(dibenzylsulfonium)-di-(tetrafluoroborat) in 550 ml Aceton wird unter leichtem Erwärmen in einem 3-Halskolben gelöst. Bei Raumtemperatur werden 4,38 g (16,84 mMol) Natriumhexafluoroantimonat zugegeben und 4 h gerührt. Nach der Zugabe von 600 ml Methylenchlorid röhrt man 1 1/2 h bei 0-5 °C und filtriert das Reaktionsgemisch. Vom Filtrat entfernt man am Rotationsverdampfer die Lösungsmittel und verröhrt den Rückstand in 50 ml Wasser während 3 h bei RT. Man filtriert nochmals und trocknet den Rückstand am Hochvakuum bei RT während 12 h. Man erhält

5,2 g (91 % der Theorie) p-Xylylen-di-(dibenzylsulfonium)-di-(hexafluoroantimonat) als farblose Kristalle mit einem Smp. von 130-133 °C.

¹H-NMR (100 MHz, d_6 -Aceton) in ppm:

4,95 (Singulett, 12 H); 7,40 (Multiplett, 24 H).

6

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

10

70 g Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,25 Äquivalenten/kg, 30 g 3',4'-Epoxyhexylmethoxy-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat mit einem Epoxidgehalt von 7,1 Äquivalenten/kg und 2 g Dibenzylethylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 1 werden auf einem Dreiwalzenstuhl zu einer feinen Suspension homogenisiert. Die Gellierzeit dieser Mischung wird bei 120 °C auf einer geheizten Metallplatte (Gellierzeitplatte) gemessen. Die Reaktivität der Mischung sowie die Glastemperatur (T_g) werden in einem Differential Scanning Calorimeter (DSC), Gerät DSC TA 3000 der Mettler AG, CH-Greifensee, wie folgt ermittelt.

15

1. Lauf (50 °C bis 300 °C; Heizrate 10 °C/min): Messung von Temperaturmaximum des Enthalpiepeaks (Peaktemperatur) sowie Reaktionsenthalpie (ΔH).

20

2. Lauf (50 °C bis 250 °C; Heizrate 10 °C/min): Messung von T_g aufgrund des Enthalpiesprunges (Mittelwert).

Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

25

Beispiel B

Es wird wie in Beispiel A eine Mischung hergestellt, wobei als Sulfoniumsalz jetzt 2 g Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 2 verwendet werden. An der Mischung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

30

Beispiel C

35

1 g Dibenzylethylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 1 wird in 20 g Methylhexahydrophthalsäureanhydrid gelöst, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Diese vermischt man wie in Beispiel A mit 70 g Bisphenol A-diglycidylether und 30 g 3',4'-Epoxyhexylmethoxy-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat mit einem Epoxidgehalt von 7,1 Äquivalenten/kg zu einer homogenen Flüssigkeit. An dieser Formulierung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH , und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

40

Beispiel D

45

Es wird wie in Beispiel C eine Mischung hergestellt, wobei als Sulfoniumsalz jetzt 1 g Tribenzylsulfoniumhexafluoroarsenat gemäss Beispiel 2 verwendet wird. An der Mischung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

50

Beispiel E

Es wird wie in Beispiel C einer Mischung hergestellt, wobei als Sulfoniumsalz jetzt 1 g Tribenzylsulfoniumhexafluoroarsenat gemäss Beispiel 3 verwendet wird. An dieser Mischung werden ebenfalls Gellierzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

55

Beispiel F

Durch Erwärmen von 100 g Bisphenol A-diglycidylether gemäss Beispiel A und 1 g Tribenzylsulfonium-

hexafluoroantimonat gemäss Beispiel 2 auf etwa 50 °C wird eine homogene Lösung hergestellt. An dieser Mischung werden ebenfalls Gellerzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

5 Beispiel G

Es wird wie in Beispiel F eine homogene Lösung hergestellt durch Erwärmen von 100 g 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat gemäss Beispiel A und 1 g Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat gemäss Beispiel 2 auf 50 °C. Die Messergebnisse dieser Mischung hinsichtlich Gellerzeit, Peaktemperatur, ΔH und T_g befinden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1

18 Messergebnisse der Gemische gemäss der Beispiele A bis D						
	Gemisch gemäss Beispiel	Gellerzeit bei 120 °C [sec]	Peaktemperatur [°C]	ΔH [J/g]	Glastemperatur T_g [°C]	Aspekt des Harzes
20	A	75	128	567	142	gelblich
	B	25	115	582	152	gelblich
	C	140	142	492	154	hellgelb
	D	50	132	520	163	hellgelb
25	E	210	132	238	84	hellgelb
	F	75	134	519	170	hellgelb
	G	15	121	595	-)	hellgelb

30 *) keine Messung

Beispiel H-1 bis H-14

35 Gemäss Beispiel C werden je 1 g Sulfoniumsalz der Beispiele 4 bis 17 in 20 g Methylhexahydrophthalsäureanhydrid gelöst, eventuell unter Erwärmen auf < 100 °C, und mit 70 g Bisphenol A-diglycidylether und 30 g 3',4'-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat zu einer homogenen Flüssigkeit gemischt. Die Messergebnisse dieser Gemische sind in Tabelle 2 enthalten.

40

45

50

55

Tabelle 2

Messergebnisse der Beispiele H-1 bis H-14						
	Beispiel	Sulfoniumsalz gemäss Beispiel	Gellerzeit bei 120 °C [sec]	Peaktemperatur [°C]	ΔH [J/g]	T _G [°C]
5	H-1	4	110	128	471	154
10	H-2	5	40	127	524	155
15	H-3	8	17	113	511	155
20	H-4	7	50	131	520	156
25	H-5	8	30	128	514	158
30	H-6	9	65	130	507	154
35	H-7	10	22	122	509	152
40	H-8	11	< 10	94	478	159
45	H-9	12	35	124	515	157
50	H-10	13	< 10	106	512	160
55	H-11	14	95	137	493	158
60	H-12	15	130	138	507	159
65	H-13	16	140	142	516	154
70	H-14	17	80	124	513	154

Beispiele I-1 bis I-2

Gemäss Beispiel C werden je 1 g Sulfoniumsalz in 20 g Methylhexahydrophthalsäureanhydrid gelöst, eventuell durch Erwärmen auf < 100 °C, und mit 50 g Bisphenol A-diglycidylether und 50 g Bisphenol F-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 6,1 Aequivalenten/kg zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3

Messergebnisse der Beispiele I-1 bis I-2						
	Beispiel	Sulfoniumsalz gemäss Beispiel	Gellerzeit bei 120 °C [sec]	Peaktemperatur [°C]	ΔH [J/g]	T _G [°C]
46	I-1	2	115	138	518	148
50	I-2	4	50	130	514	151

Beispiele K-1 bis K-4

Je 1 g Sulfoniumsalz werden in 10 g eines Reaktivlösungsmittel gelöst und mit 50 g Bisphenol A-diglycidylether und 50 g Bisphenol F-diglycidylether zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten.

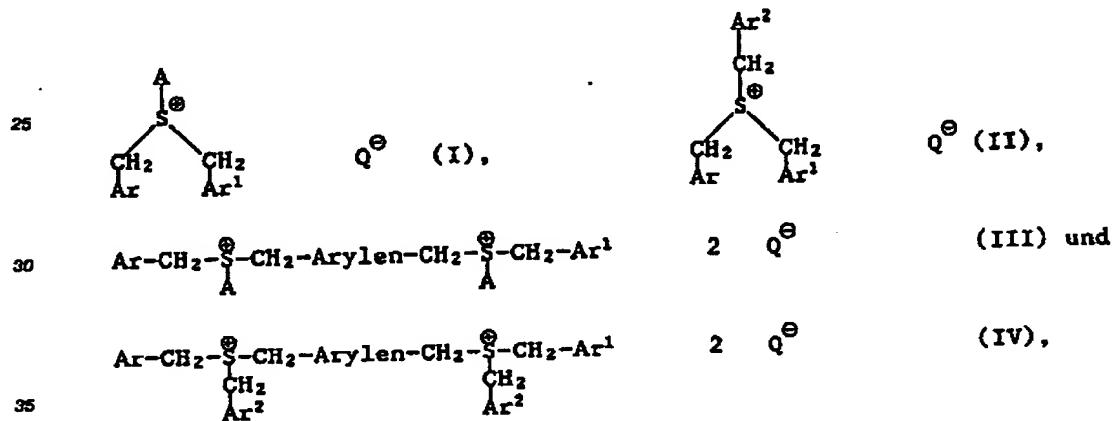
Tabelle 4

Messergebnisse K-1 bis K-4							
	Beispiel	Sulfoniumsalz gemäß Beispiel	Reaktivlösungsmittel	Gellerzeit bei 120 °C [sec]	Peaktemperatur [°C]	ΔH [J/g]	T _g [°C]
5	K-1	2	Propylenkarbonat	130	136	541	98
10	K-2	2	ε-Caprolacton	235	138	526	136
15	K-3	2	γ-Butyrolacton	201	140	528	134
20	K-4	4	Tetrahydrofurfurylalkohol	20	104	515	116

15

Ansprüche

20 1. Sulfoniumsalze der Formeln I bis IV



worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht. Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeutet, Arylen je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeutet und Q⁻ für SbF₆⁻ oder AsF₆⁻ oder SbF₅OH⁻ steht.

2. Sulfoniumsalze der Formeln I und II gemäß Anspruch 1, worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht. Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenoxy, Alkoxy carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl

bedeuten und Q^{Θ} für SbF_6^- , AsF_6^- oder SbF_5OH^- steht.

3. Sulfoniumsalze der Formel I oder II gemäss Anspruch 1, worin A ein C₁-C₁₂-Alkyl oder ein unsubstituiertes oder durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl oder Br einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeuten und Q^{Θ} für SbF_6^- oder SbF_5OH^- steht.

4. Sulfoniumsalze der Formel II gemäss Anspruch 1, worin Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl oder Br substituiertes Phenyl bedeuten und Q^{Θ} für SbF_6^- oder SbF_5OH^- steht.

5. Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat, Tris-(p-methylbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat, Tris-(p-chlorbenzyl)-sulfoniumhexafluoroantimonat und Dilbenzylphenylsulfoniumhexafluoroantimonat.

6. Härtbares Gemisch enthaltend

- mindestens ein Sulfoniumsalz der Formel I bis IV gemäss Anspruch 1 und
- mindestens ein kationisch polymerisierbares organisches Material.

7. Härtbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend ein Sulfoniumsalz der Formeln I oder II.

8. Härtbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend ein Sulfoniumsalz der Formel I oder II, worin A ein C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl oder Br einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeuten und Q^{Θ} für SbF_6^- oder SbF_5OH^- steht.

9. Härtbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend als Sulfoniumsalz Tribenzylsulfoniumhexafluoroantimonat.

10. Härtbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend als kationisch polymerisierbares organisches Material ein Epoxidharz.

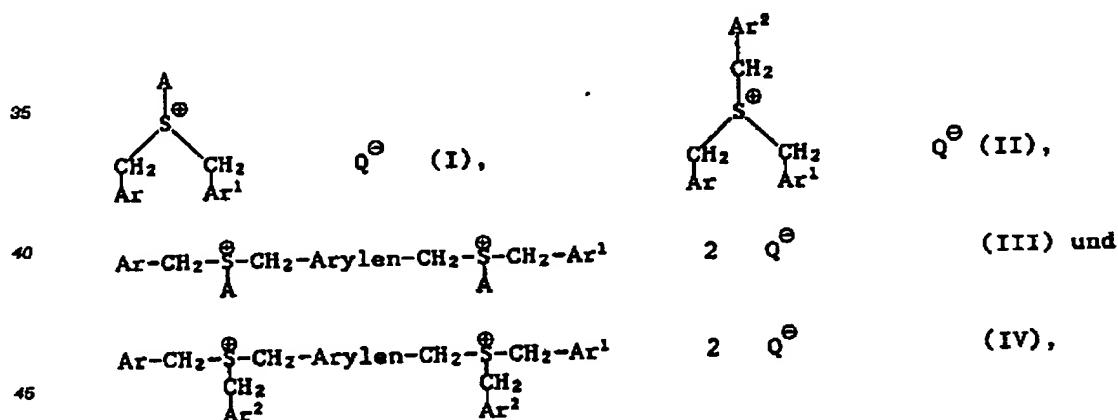
11. Härtbares Gemisch gemäss Anspruch 6, enthaltend ausserdem (c) ein thermisches Härtungsmittel.

12. Härtbares Gemisch gemäss Anspruch 11, enthaltend als thermisches Härtungsmittel ein Polycarbonsäureanhydrid.

13. Die durch thermische Härtung der Gemische gemäss Anspruch 6 erhaltenen Produkte.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1 Verfahren zur Herstellung von Sulfoniumsalzen der Formeln I bis IV



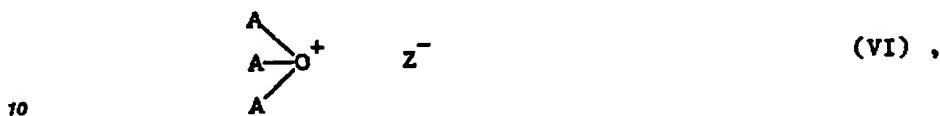
50 worin A für ein C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₀-Cycloalkylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl steht, Ar, Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthyl bedeuten, Arylen je ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Phenylen oder ein unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Nitro, Phenyl, Phenoxy, Alkoxycarbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder

Acyl mit 1-12 C-Atomen einfach oder mehrfach substituiertes Naphthylen bedeutet und Q^{\ominus} für SbF_6^{\ominus} , AsF_6^{\ominus} oder SbF_3OH^{\ominus} steht, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Sulfid der Formel V

$Ar-CH_2-S-CH_2-Ar'$ (V).

worin Ar und Ar' die gleiche Bedeutung wie in Formel I oder II haben, entweder

5 (a) mit molaren Mengen eines Oxoniumsalzes der Formel VI



worin A die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und Z^- für Q^{\ominus} , $SbCl_6^{\ominus}$, BF_4^{\ominus} oder PF_6^{\ominus} steht, zu Verbindungen der Formel I oder der Formel Ia



umsetzt, worin Za^- für $SbCl_6^{\ominus}$, BF_4^{\ominus} oder PF_6^{\ominus} steht, und anschliessend die Verbindungen der Formel Ia durch Anionenaustausch mit einem Alkalimetallsalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII

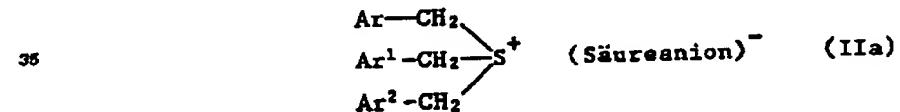
25 Y^+Q^- (VII).

worin Y^+ für ein Alkalimetallkation oder $N(R_4)^+$ steht, wobei R ein Wasserstoff oder ein C₁-C₄-Alkyl bedeutet, und Q^- die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, zu einer Verbindung der Formel I umsetzt, oder

30 (b) in Gegenwart einer starken Säure mit mindestens einer molaren Menge eines Alkohols der Formel VII

35 Ar^2-CH_2-OH (VIII).

worin Ar^2 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat, zu einem Sulfoniumsalz dieser Säure der Formel IIIa

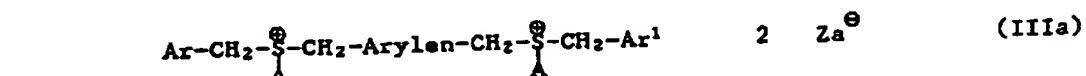


40 umsetzt und anschliessend das Sulfoniumsalz der Formel IIIa mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel II umsetzt, oder indem man 1 Mol einer Verbindung der Formel IX

45 $Ar-CH_2-S-CH_2-Arylen-CH_2-S-CH_2-Ar'$ (IX).

worin Ar und Ar' die gleiche Bedeutung wie in Formel III oder IV haben, entweder

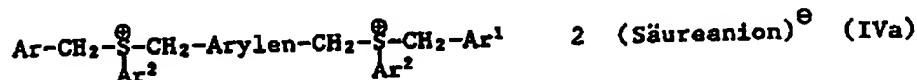
45 (c) mit 2 Mol eines Oxoniumsalzes der Formel VI zu Verbindungen der Formel III oder der Formel IIIa



50 umsetzt, worin Za^- für $SbCl_6^{\ominus}$, BF_4^{\ominus} oder PF_6^{\ominus} steht, und anschliessend die Verbindung der Formel IIIa durch Anionenaustausch mit einem Alkalimetallsalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII

55 zu einer Verbindung der Formel III umsetzt, oder

(d) In Gegenwart einer starken Säure mit 2 Mol eines Alkohols der Formel VIII zu einem Disulfoniumsalz dieser Säure der Formel IVa



5 umsetzt und anschliessend das Disulfoniumsalz der Formel IVa mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel IV umsetzt.
 2. Verfahren zur Herstellung von Sulfoniumsalzen der Formel I und III gemäss Anspruch 1, worin A für den Rest der Formel XII

10

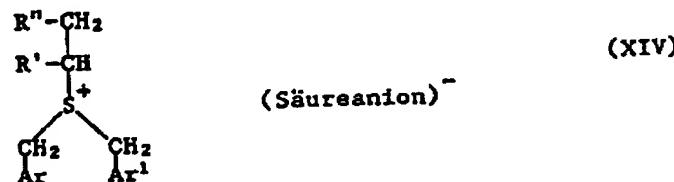


15 steht, worin R' und R'' unabhängig voneinander je ein Wasserstoffatom oder zusammen mit dem Ethylenrest ein bis zu 12 C-Atome enthaltendes Alkyl oder ein bis zu 8 C-Atome enthaltendes Cycloalkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Sulfid der Formel V in Gegenwart einer starken Säure mit mindestens einer molaren Menge eines Olefins der Formel XIII

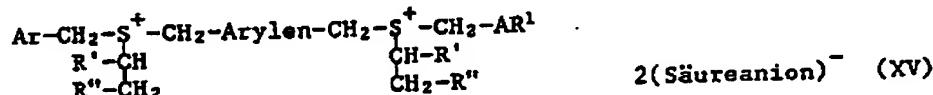
$$\text{R}'\text{CH}=\text{CH-R}'' \quad (\text{XIII})$$

20 zu einem Sulfoniumsalz der Formel XIV bzw. XV

25



30



35 umsetzt und anschliessend das Sulfoniumsalz der Formel XIV bzw. XV mit einem Alkalisalz oder einem quaternären Ammoniumsalz der Formel VII zu einer Verbindung der Formel I bzw. III, worin A den Rest der Formel XII bedeutet, umsetzt.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 0015

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 70, Nr. 7, 17. Februar 1969, Seite 278, Zusammenfassung Nr. 28546b, Columbus, Ohio, US; T. HASHIMOTO et al.: "Synthesis of some sulfonium fluoroborates", & NIPPON KAGAKU ZASSHI 1968, 89(8), 810-13	
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEM. SOCIETY, Band 107, Hft. 11, 1985, Seiten 3224-3232, American Chemical Society, Washington, DC, US; J.F. KING et al.: "Nucleophilic substitution factors. 1. Coplanar vs. Orthogonal bimolecular substitution at a benzylic carbon. X-ray structure of 2-isobutyl-1,3-dihydrobenzo[c]thiophenium perchlorate"	
A	EP-A-0 297 442 (BASF)	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
		C 07 C 381/12 C 08 G 59/02
		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL.5)
		C 07 C 381/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 27-03-1990	Prüfer ZAROKOSTAS K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugehörige liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht wurde ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus einem Grunde angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument